

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. September 2005 (15.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/085372 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09D 11/02**,
C09B 23/00

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002174

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. März 2005 (02.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102004011347.5 5. März 2004 (05.03.2004) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE). **BASF DRUCKSYSTEME GMBH** [DE/DE]; Sieglestr. 25, 70469 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WAGENBLAST, Gerhard** [DE/DE]; Am Judenacker 8, 67157 Wachenheim (DE). **REICHEL, Helmut** [DE/DE]; Johann-Gottlob-Fichte-Str. 56, 67435 Neustadt (DE). **BÜSCHEL, Michael** [DE/DE]; Bergstr. 13 d, 67067 Ludwigshafen (DE). **HAREMZA, Sylke** [DE/DE]; Ringstr.13, 69151 Neckargemünd (DE). **ERK, Peter** [DE/DE]; Carl-Spitzweg-Str. 5a, 67227 Frankenthal (DE). **FRANK, Erich** [DE/DE]; Landskroner Weg 12, 73033 Goeppingen (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PRINTING INKS FOR OFFSET AND/OR HIGH PRINTING CONTAINING NIR ABSORBERS AND NIR ABSORBERS SOLUBLE IN OFFSET AND/OR HIGH PRINTING INKS

(54) Bezeichnung: DRUCKFARBEN FÜR DEN OFFSET- UND/ODER HOCHDRUCK MIT NIR-ABSORBERN SOWIE IN OFFSET- UND/ODER HOCHDRUCKFARBEN LÖSLICHE NIR-ABSORBER

(57) Abstract: The invention relates to printing inks for offset and/or high printing, containing NIR absorbers, and the solubility of the NIR absorber in the printing ink is at least 0,1 wt. %. The invention also relates to an NIR absorber made of a cyanine cation comprising an anion, provided with a long-chained alkyl and/or aralkyl group, to the use of said type of printing inks in the printing method, wherein hardening of the printing ink is assisted by using IR lasers.

(57) Zusammenfassung: Druckfarben für den Offset- und/oder Hochdruck, welche NIR-Absorber enthalten, und die Löslichkeit des NIR-Absorbers in der Druckfarbe mindestens 0,1 Gew. % beträgt. NIR-Absorber bestehend aus Cyanin-Kation mit einem Anion, welches langkettige Alkyl- bzw. Aralkylgruppen aufweist. Verwendung derartiger Druckfarben zu Druckverfahren, bei denen die Härtung der Druckfarbe durch Verwendung von IR-Lasern unterstützt wird. NIR-Absorber aus einem Cyanin-Kation mit einem Anion, welches langkettige Alkyl- bzw. Aralkylgruppen aufweist.

WO 2005/085372 A1

Druckfarben für den Offset- und/oder Hochdruck mit NIR-Absorbern sowie in Offset- und/oder Hochdruckfarben lösliche NIR-Absorber

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Druckfarben für den Offset- und/oder Hochdruck, welche NIR-Absorber enthalten, und bei denen die Löslichkeit des NIR-Absorbers in der Druckfarbe mindestens 0,1 Gew. % beträgt. In einer besonderen Ausführungsform handelt es sich beim NIR-Absorber um ein Cyanin-Kation mit einem Anion, welches langkettige Alkyl- bzw. Alkylarylgruppen aufweist. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung derartiger Druckfarben in Druckverfahren, bei denen die Härtung der Druckfarbe durch Verwendung von IR-Strahlungsquellen unterstützt wird. In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung einen NIR-Absorber aus einem Cyanin-Kation mit einem Anion, welches langkettige Alkyl- oder Alkylarylgruppen aufweist.

15

Unter Härtung bzw. Trocknung von Druckfarben versteht der Fachmann den gesamten Komplex von Vorgängen, Reaktionsabläufen und Umwandlungen, die sich bei der Umwandlung der frisch auf den Bedruckstoff aufgetragenen Druckfarbe in einen festen, auf dem Untergrund gut haftenden Film abspielen. Wesentliche Prozesse sind hierbei –bei einem saugenden Bedruckstoff– das Wegschlagen des Lösemittels in den Bedruckstoff, das Verdampfen des Lösemittels, sowie die Vernetzung des Filmes, beispielsweise oxidativ mittels Luftsauerstoff oder radikalisch oder kationisch mittels geeigneter Vernetzer.

25

Schnellere Härtung ermöglicht schnelleres Drucken und erhöht somit die Wirtschaftlichkeit. Es ist bekannt, die Härtung von Druckfarben auch durch Zuführung von Wärme zu beschleunigen. Hierzu kann beispielsweise der frisch bedruckte Bedruckstoff durch einen Trockenkanal gefahren werden und mit Heißluft und/oder IR-Strahlern erhitzt werden. Diese Vorgehensweise ist insbesondere im Offsetdruck üblich, denn Offsetdruckfarben enthalten sehr hochsiedende Lösemittel, die bei Raumtemperatur praktisch nicht verdampfen. Weit verbreitet ist beispielsweise das sogenannte Heatset- (Roll-)offset-Verfahren. Nähere Einzelheiten dazu sind beispielsweise dem *Römp-Lexikon „Lacke und Druckfarben“*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1998, S. 279/280 zu entnehmen.

35

IR-Strahler emittieren meist breitbandig sowohl im nahen wie im mittleren Infrarot. Als Alternative zur Benutzung von IR-Strahlern ist von EP-A 355 473 oder EP-A 1 302 735 die Benutzung von Lasern, insbesondere IR-Lasern zum Erhitzen der Druckschicht vorgeschlagen worden. Gängige IR-Laser emittieren insbesondere im nahen Infrarot. Naturgemäß ist die Härtung der Druckfarbschicht mit IR-Strahlung umso besser, je höher die Leistungsdichte der Strahlung ist. Von daher sind Laser besonders gut geeignet.

40

- Nachteiligerweise wird die IR-Strahlung aber nicht nur von der Druckfarbe auf dem Bedruckstoff, sondern auch vom Papier absorbiert. Bedeutend als IR-Absorber im Papier ist insbesondere Wasser. Geringe Mengen von Wasser sind immer im Papier enthalten, beispielsweise durch Absorption von Luftfeuchtigkeit. Weiterhin gelangt Wasser
- 5 auch über das zum Offsetdruck eingesetzte Feuchtmittel in das Papier. Wenn das Papier durch starke Absorption zu stark erhitzt wird und ungleichmäßig austrocknet, kann es unerwünschterweise wellig werden. Diese Problematik ist beispielsweise in EP-A 1 302 735 in den Abschnitten [0010], [0011] und [0012] genauer ausgeführt worden.
- 10 Zur Lösung des Problems wurde von EP-A 1 302 735 vorgeschlagen, Strahlungsenergiequellen einzusetzen, welche bei einer Wellenlänge emittieren, die von Wasser im Wesentlichen nicht absorbiert wird. Um dennoch ausreichende Absorption der IR-Strahlung in der Druckfarbenschicht sicher zu stellen, wurde vorgeschlagen, Druck-
- 15 farben einzusetzen, welche einen Absorber für NIR-Strahlung enthalten. Konkret genannt wurden nur zwei Cyanin-Farbstoffe in Form des Perchlorates bzw. Tetrafluoroborates, eine Amminiumverbindung in Form des Perchlorates sowie ein Ni-Dithiolenkomplex.
- 20 Cyanin-Farbstoffe und ihre Herstellung sind prinzipiell bekannt, beispielsweise aus DE-A 37 21 850, und sie sind für verschiedenste Anwendungen vorgeschlagen worden, beispielsweise für fotografische Materialien (US 5, 013, 642, EP-A 342 576, EP-A 445 627), Farbbänder (DE 43 08 635) oder Druckplatten (WO 03/66338). Cyanin-Farbstoffe sind kommerziell erhältlich.
- 25 Cyanin-Farbstoffe bestehen aus einem Cyanin-Kation und einem entsprechenden Anion. Hierbei kann es sich um ein separat vorliegendes Anion handeln, oder aber auch um ein inneres Anion, d.h. dass die anionische Gruppe chemisch mit dem Cyanin-Kation verbunden ist. Sie fallen bei Ihrer Herstellung üblicherweise als einfache Salze,
- 30 beispielsweise als Halogenide, Tetrafluoroborate, Perchlorate oder Tosylate an. Cyanin-Farbstoffe mit Anionen, welche langkettige Alkyl- oder alkylsubstituierte Arylgruppen aufweisen, sind bislang nicht bekannt.
- 35 Die Verwendung der besagten, einfachen Salze in Offsetdruckfarben führt jedoch zu Problemen. Rührt man die NIR-Absorber in einer ausreichenden Menge den Druckfarben unter, so verändert sich der Farbton der Offsetdruckfarbe. Dieser Effekt ist höchst unerwünscht, denn die Farbwerte eines Satzes von Druckfarben Gelb, Cyan, Magenta und Schwarz für den hochwertigen Vierfarbdruck sind mit hoher Präzision aufeinander abgestimmt und mittels internationaler Normen festgelegt. Schon kleinste Abweichungen
- 40 von den Norm-Farbwerten sind beim hochwertigen Offsetdruck nicht mehr akzeptabel. Am stärksten macht sich diese Veränderung des Farbtons bei Gelb bemerkbar,

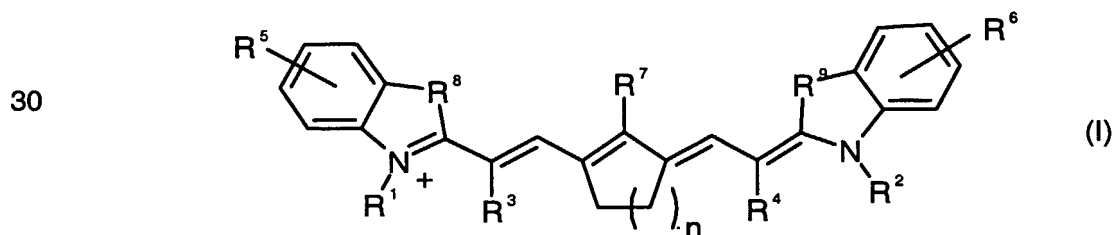
welches sich beim Zusatz derartiger NIR-Absorber abtrübt und einen bräunlich-grünlichen Farbstich bekommt. Ein derartiges Gelb ist völlig unbrauchbar.

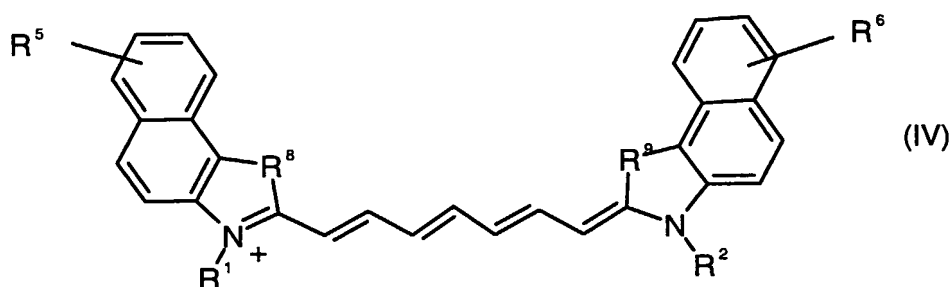
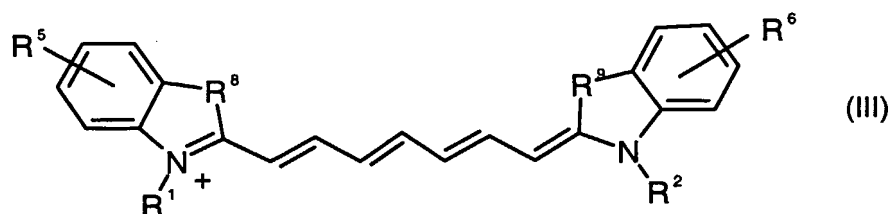
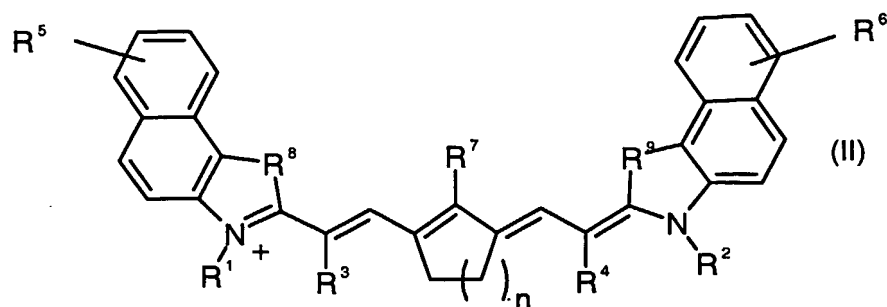
Die Veränderung der Farbtöne scheint zumindest teilweise von einer unzureichenden Löslichkeit der Farbstoffe in den Offsetdruckfarben hervorgerufen zu werden. Die Löslichkeit üblicher Cyanin-Farbstoffe in den unpolaren, viskosen Lösemitteln, welche für Offset- und Hochdruckfarben verwendet werden, beträgt in der Regel weniger als 0,1 %.

Aufgabe der Erfindung war es daher, verbesserte Druckfarben für den Offset- und/oder Hochdruck bereitzustellen, welche NIR-Absorber enthalten, und bei denen die Nachteile des Standes der Technik nicht beobachtet werden. Aufgabe war es weiterhin, zur Herstellung der Druckfarben für den Offset- und/oder Hochdruck geeignete NIR-Absorber bereitzustellen, welche den Druckfarben untergerührt werden können und dabei in der Druckfarbe zu einer ausreichend hohen Extinktion bei bestimmten, lasertypischen Wellenlängen führen, ohne dass es zu einer wesentlichen Beeinträchtigung der Farbwerte der Druckfarbe kommt.

Dementsprechend wurden Offsetdruckfarben gefunden, welche NIR-Absorber enthalten und die Löslichkeit des NIR-Absorbers in der Farbe mindestens 0,1 Gew. % beträgt, wobei die Löslichkeit des NIR-Absorbers größer oder gleich der jeweiligen Konzentration des NIR-Absorbers in der Druckfarbe ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem NIR-Absorber um einen ionisch aufgebauten Absorber aus einem Cyanin-Kation X^+ und einem entsprechenden Anion $^1/mYm^-$ handelt, wobei das Cyanin-Kation eine allgemeine Formel (I) oder (II) aufweist



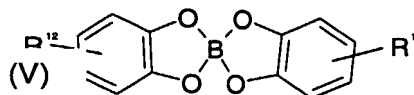
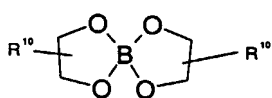


5 n für 1 oder 2 steht und die Reste R^1 bis R^9 das Folgende bedeuten:

- R^1 und R^2 unabhängig voneinander einen linearen oder verzweigten, optional weiter substituierten Alkyl- oder Aralkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen,
- 10 - R^3 und R^4 unabhängig voneinander H oder CN,
- R^5 und R^6 unabhängig voneinander einen oder mehrere, gleichartige oder verschiedenartige Substituenten ausgewählt aus der Gruppe von -H, -F, -Cl, -Br, -I, -NO₂, -CN, -CF₃, -R¹, -OR¹, Aryl- oder -O-Aryl,
- 15 - R^7 -H, -Cl, -Br, -I, -Phenyl, -O-Phenyl, -S-Phenyl, -N(Phenyl)₂, -Pyridyl, ein Barbitursäure- oder ein Dimedonrest, wobei die Phenylreste auch noch weiter substituiert sein können,

- R^8 und R^9 unabhängig voneinander $>C(CH_3)_2$, $-O-$, $-S-$, $>NR^1$ oder $-CH=CH-$,
und wobei das Anion Y^{m-} die allgemeine Formel $[AR^{10}_k]^{m-}$ mit einer polaren, ioni-
schen Kopfgruppe A sowie k unpolaren Gruppen R^{10} aufweist, k für eine Zahl von
1, 2 oder 3 und m für 1 oder 2 steht, und die unpolaren Gruppen R^{10} unabhängig
voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe von
- linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit 6 bis 30 C-Atomen, sowie
- Alkylarylgruppen der allgemeinen Formel $-Aryl-R^{11}$, wobei es sich bei R^{11} um li-
neare oder verzweigte Alkylgruppen mit 3 bis 30 C-Atomen handelt,

oder es sich bei dem Anion Y^{m-} um ein Borat-Anion der allgemeinen Formeln (V) oder (VI)



(VI)

- 15 handelt, wobei R^{10} wie oben definiert ist und es sich bei R^{12} um mindestens einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe von H oder linearen, cyclischen oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen handelt, und
- 20 wobei in den Resten R^{10} , R^{11} und R^{12} auch nicht benachbarte C-Atome optional durch O-Atome substituiert sein können und/oder die Reste R^{10} , R^{11} und R^{12} ganz oder teilweise fluoriert sein können, mit der Maßgabe, dass der unpolare Charakter der Gruppen dadurch nicht wesentlich beeinflusst wird.
- 25 Weiterhin wurden neuartige NIR-Absorber der geschilderten Art gefunden.

Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen:

- 30 Die erfindungsgemäßen Offsetdruckfarben umfassen in prinzipiell bekannter Art und Weise mindestens ein unpolares Lösemittel, ein Bindemittel sowie ein im sichtbaren Spektralbereich absorbierendes Farbmittel. Darüber können optional übliche Zusatzstoffe oder Additive enthalten sein.

- 35 Die Begriffe „Offsetdruckfarbe“ und „Hochdruckfarbe“ sind selbsterklärend und beschränkend zugleich. Hochdruckfarben sind auch unter der Bezeichnung Buchdruckfarben bekannt. Bei Offset- und Hochdruckfarben handelt es sich jeweils um pastöse Druckfarben, welche hochsiedende, unpolare Lösemittel, in der Regel mit einem Siedepunkt von ca. 200°C bis ca. 320°C umfassen. Die allgemeinen Prinzipien der Formu-

lierung von Offset- und Hochdruckfarben sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise Nachschlagewerken wie *Römpf-Lexikon „Lacke und Druckfarben“*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1998, oder Leach, Robert H.; Pierce, Ray J. „*The Printing Ink Manual*“, 5th Ed. - London, Blueprint, 1993 zu entnehmen.

5

Bei den erfindungsgemäßen Druckfarben kann es sich prinzipiell um alle Arten von Offset- und oder Hochdruckfarben handeln. Bevorzugt handelt es sich aber um eine Heatset-Offsetdruckfarbe.

- 10 Die erfindungsgemäße Druckfarbe umfasst in prinzipiell bekannter Art und Weise mindestens ein unpolares, hochsiedendes Lösemittel. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Lösemittel eingesetzt werden, vorausgesetzt die Eigenschaften der Druckfarbe werden dadurch nicht negativ beeinträchtigt. Beispiele geeigneter Lösemittel umfassen Mineralöle, insbesondere aromatenarme Mineralöle. Der Siede-
- 15 punkt des Mineralöls richtet sich nach dem gewünschten Anwendungszweck und wird vom Fachmann entsprechend gewählt. Für Heatset-Offsetdruck empfiehlt sich im allgemeinen ein Siedepunkt von ca. 200°C bis ca. 270°C, für Coldset-Offsetdruck und Hochdruck ein Siedepunkt von ca. 240°C bis 320°C. Weitere Beispiele umfassen pflanzliche, halbtrocknende oder trocknende Öle, wie beispielsweise Sojaöl, Holzöl,
- 20 Tallöl oder Leinöl. Derartige Öle eignen sich insbesondere für Bogenoffset- und Hochdruckfarben. Sie werden bevorzugt im Gemisch mit Mineralölen eingesetzt.

- Der Fachmann trifft unter den Lösemitteln je nach den gewünschten Eigenschaften der Druckfarbe eine geeignete Auswahl. Gleiches gilt für die Menge des eingesetzten Lö-
- 25 semittels. Bewährt haben sich insbesondere Mengen von 5 bis 45 Gew. % an Lösemittel bezogen auf die Menge aller Komponenten der Druckfarbe, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt sein soll.

- Die erfindungsgemäßen Druckfarben umfassen weiterhin in prinzipiell bekannter Art und Weise mindestens ein Bindemittel. Bevorzugt werden Gemische verschiedener Bindemittel eingesetzt, beispielsweise Mischungen aus Hartharzen und Weichharzen. Es können die üblichen, für Offset- und Hochdruckfarben typischen Bindemittel eingesetzt werden. Beispiele geeigneter Bindemittel umfassen Alkydharze, Naturharze wie Kolophoniumharze, welche auch noch modifiziert sein können, wie beispielsweise
- 35 phenol- oder maleinatmodifizierte Kolophoniumharze oder synthetische Harze wie beispielsweise Cumaron-, Inden- oder Cyclopentadienharze. Bewährt haben sich je nach Anwendung Mengen von ca. 20 bis 70 Gew. %, bezogen auf die Menge aller Komponenten der Druckfarbe, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt sein soll. Der Fachmann wählt Art und Menge des Bindemittels je nach den gewünschten Eigenschaften der Druckfarbe geeignet aus.
- 40

Die erfindungsgemäße Druckfarbe umfasst weiterhin im sichtbaren Spektralbereich absorbierende Farbmittel. Eingesetzt werden können die üblichen, für Offset- und

Hochdruckfarben bekannten Farbmittel, insbesondere übliche Pigmente. Beispiele sind anorganische Pigmente wie beispielsweise Titandioxid-Pigmente oder Eisenoxidpigmente, Interferenzpigmente, Ruße, sowie organische Pigmente wie Azo-, Phthalocyanin oder Isoindolin-Pigmente. Bei den Farbmitteln kann es sich auch um lösliche organische Farbstoffe handeln. Es können selbstverständlich auch Gemische verschiedener Farbmittel eingesetzt werden. Die Menge an Farbmittel beträgt üblicherweise 5 – 25 Gew. % bezüglich der Summe aller Bestandteile der Druckfarbe.

Die erfindungsgemäßen Druckfarben können optional in prinzipiell bekannter Art und Weise einen oder mehrere Hilfsstoffe beziehungsweise Additive umfassen. Beispiele für Additive und Hilfsstoffe sind Füllstoffe wie Calciumcarbonat, Aluminiumoxidhydrat oder Aluminium- bzw. Magnesiumsilikat. Wachse erhöhen die Abriebfestigkeit und dienen der Erhöhung der Gleitfähigkeit. Beispiele sind insbesondere Polyethylenwachse, oxidierte Polyethylenwachse, Petroleumwachse oder Ceresinwachse. Fettsäureamide können zur Erhöhung der Oberflächenglätte eingesetzt werden. Zum Dispergieren der Pigmente können Dispergierhilfsmittel eingesetzt werden. Co- oder Mn-Salze, sogenannte Trockner, können zur Beschleunigung oxidativer Härtung eingesetzt werden. Die Gesamtmenge aller Additive und Hilfsstoffe übersteigt üblicherweise nicht 20 Gew. % bezüglich der Summe aller Bestandteile und beträgt bevorzugt 0,1 – 10 Gew. %.

Erfindungsgemäß umfassen die Druckfarben für den Hoch- und/oder Offsetdruck weiterhin mindestens einen NIR-Absorber, der im sichtbaren Spektralbereich im Wesentlichen keine Absorption aufweist. Selbstverständlich können auch Gemische mehrerer verschiedener NIR-Absorber eingesetzt werden.

NIR-Absorber werden vom Fachmann auch als NIR-Farbstoffe oder noch allgemeiner als IR-Farbstoffe bezeichnet. Derartige Farbstoffe bzw. Absorber weisen Absorptionsmaxima im Spektralbereich von 700 nm bis 3000 nm, bevorzugt 750 nm bis 2000 nm und besonders bevorzugt 780 nm bis 1500 nm auf.

Der Begriff „im Wesentlichen keine Absorption im sichtbaren Spektralbereich“ im Sinne dieser Erfindung soll bedeuten, dass der Absorber im Idealfalle im sichtbaren Spektralbereich keinerlei Absorption aufweisen sollte. Es ist für die Zwecke dieser Erfindung aber ausreichend, dass die Absorption des NIR-Absorbers -bei den gewählten Mengen- im sichtbaren Spektralbereich so gering ist, dass der Farbeindruck der Druckfarbe nicht negativ beeinflusst wird. Naturgemäß hängt dies auch vom Farbton und von der Farbstärke der jeweiligen Druckfarbe ab. Ein NIR-Absorber, der für eine Druckfarbe mit einem ganz bestimmten Farbton und einer ganz bestimmten Farbstärke nicht mehr geeignet ist, kann u.U. für eine andere Druckfarbe mit anderem Farbton und anderer Farbstärke durchaus noch geeignet sein.

Erfindungsgemäß beträgt Löslichkeit des NIR-Absorbers in der Druckfarbe mindestens 0,1 Gew. % bezüglich der Summe aller Komponenten der Farbe mit der Maßgabe, dass die Löslichkeit des NIR-Absorbers größer oder gleich der Konzentration des NIR-Absorbers in der Druckfarbe ist.

5

Mit anderen Worten gesagt muss erfindungsgemäß gewährleistet sein, dass zugegebener IR-Absorber vollständig in der Druckfarbe gelöst ist. Je höher die zugesetzte Menge des NIR-Absorbers, desto größer muss dementsprechend auch die Löslichkeit des zugegebenen NIR-Absorbers sein. Je nach der gewünschten Menge an IR-Absorber trifft der Fachmann unter den prinzipiell möglichen NIR-Absorbern unter besonderer Berücksichtigung von deren Löslichkeit eine geeignete Auswahl. Die Löslichkeit kann selbstverständlich auch von der Druckfarbe abhängen. Ein NIR-Absorber, der in einer bestimmten Druckfarbe nicht ausreichend löslich ist, kann in einer anderen eine ausreichende Löslichkeit aufweisen.

10

15

Die Art und Menge des in der erfindungsgemäßen Druckfarbe enthaltenen NIR-Absorbers wird vom Fachmann so gewählt, dass eine ausreichende Absorption bei der gewünschten Laserwellenlänge erreicht wird. Im Regelfalle ist eine Menge von weniger als 5 Gew. % ausreichend. Insbesondere bewährt hat sich eine Menge von 0,05 bis 4 Gew. % bezüglich der Summe aller Komponenten der Druckfarbe, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew. %, besonders bevorzugt 0,2 bis 2,5 Gew. % und ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 2,0 Gew. %.

20

Bevorzugt beträgt die Löslichkeit des NIR-Absorbers in der Druckfarbe mindestens 0,2 Gew. %, besonders bevorzugt mindestens 0,5 Gew. %, ganz besonders bevorzugt mindestens 1,0 Gew. % und beispielsweise mindestens 2 Gew. %.

25

Im Regelfalle ist es empfehlenswert, die Menge an zugesetztem NIR-Absorber nicht bis zur Löslichkeitsgrenze zu steigern, sondern einen gewissen Abstand zur Löslichkeitsgrenze zu halten.

30

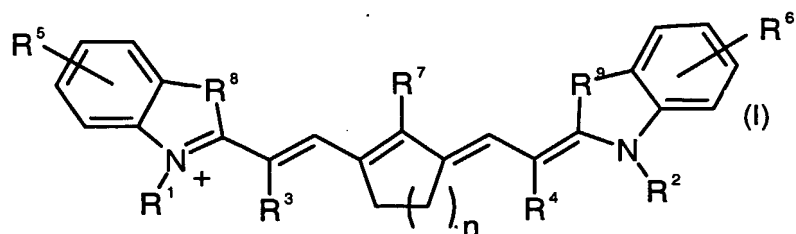
Es können beliebige NIR-Absorber vom Fachmann zur Herstellung der Druckfarbe eingesetzt werden, vorausgesetzt, der NIR-Absorber weist die erforderliche Löslichkeit auf. Bevorzugt handelt es sich bei dem NIR-Absorber aber um mindestens einen, ausgewählt aus der Gruppe der Cyanine, Naphthalocyanine, Squaraine und Croconate.

35

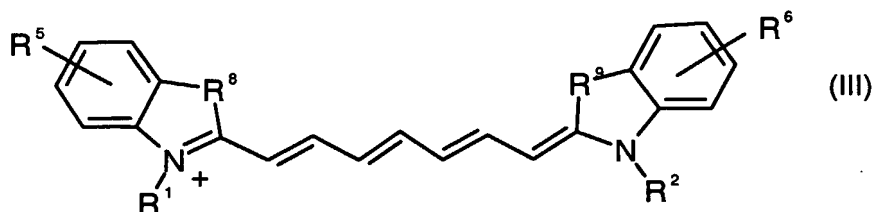
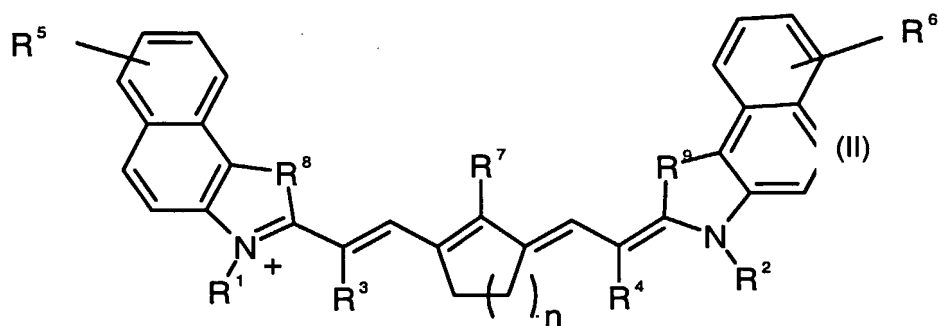
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem NIR-Absorber um einen ionisch aufgebauten Absorber aus einem Cyanin-Kation X^+ und einem entsprechenden Anion $^{1/m}Y^{m-}$, wobei m insbesondere die Werte 1 oder 2 annehmen kann.

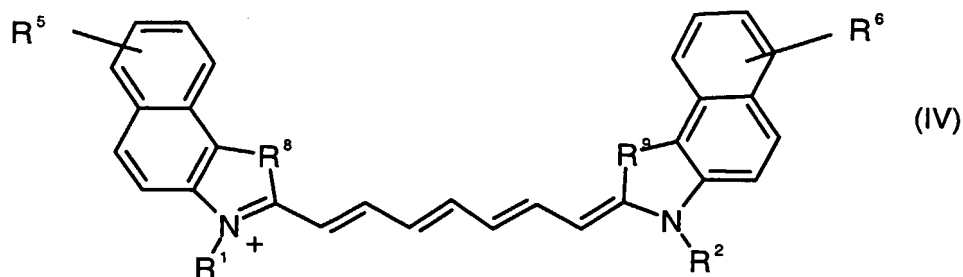
5

Das Cyanin-Kation gemäß der Erfindung weist eine allgemeine Formel ausgewählt aus den folgenden Formeln (I) bis (IV) auf:



10





Hierbei steht n für 1 oder 2, und die Reste R^1 bis R^9 haben die folgende Bedeutung:

R^1 und R^2 stehen unabhängig voneinander einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Aralkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen. Beispiele umfassen Methyl-, Ethyl-, 1-Propyl-, 2-Propyl-, 1-Butyl-, 2-Butyl-, t-Butyl-, 1-Pentyl-, 1-Hexyl-, 2-Ethyl-1-hexyl-, 1-Octyl-, 1-Decyl oder 1-Dodecylgruppen. Insbesondere handelt es sich um lineare Alkylgruppen. Bevorzugt sind als Reste Methyl-, Ethyl-, 1-Butyl- oder 1-Dodecylgruppen. Bei Aralkylgruppen handelt es sich in prinzipiell bekannter Art und Weise um mit Arylgruppen substituierte Alkylgruppen. Beispiele umfassen eine Benzyl- oder Phenylethylgruppe. R^1 und R^2 können gleichartig oder verschieden voneinander sein. Bevorzugt handelt es sich bei R^1 und R^2 um gleichartige Reste.

R^1 und R^2 können optional weiter substituiert sein. Insbesondere zu nennen sind hier funktionelle Gruppen wie beispielsweise Amino- oder Hydroxygruppen. Falls vorhanden, kann es sich insbesondere um an Alkylgruppen endständig angeordnete funktionelle Gruppen handeln.

R^3 und R^4 stehen unabhängig voneinander für -H oder -CN. Bevorzugt handelt es sich bei R^3 und R^4 um die gleiche Gruppe.

Bei den Resten R^5 und R^6 handelt es sich um verschiedenartige oder bevorzugt gleichartige Reste ausgewählt aus der Gruppe von -H, -F, -Cl, -Br, -I, -NO₂, -CN oder -CF₃. Es kann sich bei R^5 und R^6 auch um einen Rest -R¹ oder -OR¹ handeln, wobei R¹ jeweils die oben dargestellte Bedeutung hat. Weiterhin kann es sich um Aryl- oder -O-Aryl-Reste handeln, wobei Aryl bevorzugt ein Phenylrest ist. Bevorzugt handelt es sich bei R^5 und R^6 um -H, -Cl, -Br oder -I oder um einen Alkylrest. Die endständigen Ringe können jeweils auch mehrere gleichartige oder verschiedenartige Substituenten R^5 bzw. R^6 an verschiedenen Positionen des Ringes aufweisen. Bevorzugt sind an jedem Ring nicht mehr als zwei Substituenten, besonders bevorzugt nur jeweils einer vorhanden.

Bei R^7 kann es sich um -H, -Cl, -Br, -I, -Phenyl, -O-Phenyl, -S-Phenyl, -N(Phenyl)₂, -Pyridyl, einen Barbitursäure- oder einen Dimedonrest handeln, wobei die Phenylreste

auch noch weiter substituiert sein können. Bei weiteren Substituenten kann es sich beispielsweise um geradkettige oder verzweigte Alkylreste, beispielsweise um Methyl- oder Ethylreste handeln, oder auch um -F, -Cl, -Br, -I, -NO₂, -CN oder -CF₃.

- 5 Bei den Resten R⁸ und R⁹ handelt es sich um verschiedenartige oder bevorzugt gleichartige Reste ausgewählt aus der Gruppe von >C(CH₃)₂, -O-, -S-, >NR¹ oder -CH=CH-. Besonders bevorzugt handelt es sich um >C(CH₃)₂.

- Das Gegenion Y^{m-} zum Cyaninkation kann die allgemeine Formel [AR¹⁰]_k^{m-} aufweisen.
 10 Es umfasst eine polare, ionische Kopfgruppe A sowie k unpolare Gruppen R¹⁰, wobei k für eine Zahl von 1, 2 oder 3 und m für 1 oder 2 steht. Bevorzugt weist das Anion nur eine Gruppe R¹⁰ auf. Weiterhin bevorzugt handelt es sich um einwertiges Anion. Sofern mehrere unpolare Gruppen R¹⁰ im Anion vorhanden sind, können sie unterschiedlich oder bevorzugt gleichartig sein. Selbstverständlich kann es sich auch um ein Gemisch
 15 mehrerer unterschiedlicher Anionen handeln.

- Bei den Gruppen R¹⁰ kann es sich um lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppen mit 6 bis 30 C-Atomen handeln. Bevorzugt weisen die Alkylgruppen R¹⁰ 6 bis 12 C-
 20 Atome auf. Beispiele geeigneter Gruppen umfassen 1-Hexyl-, Cyclohexyl-, 2-Ethyl-1-hexyl-, 1-Octyl-, 1-Nonyl, 1-Decyl, 1-Undecyl, 1-Dodecyl- oder 1-Tetradecylgruppen. Bevorzugt handelt es sich um lineare Alkylgruppen.

- Weiterhin kann es sich um Alkylarylgruppen der allgemeinen Formel -Aryl-R¹¹ handeln, wobei es sich bei R¹¹ um lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 3
 25 bis 30 C-Atomen handelt. Beispiele geeigneter Gruppen umfassen 1-Propyl-, 2-Propyl-, 1-Butyl-, 2-Butyl-, t-Butyl-, 1-Pentyl, 1-Hexyl-, Cyclohexyl-, 2-Ethyl-1-hexyl-, 1-Octyl-, 1-Nonyl, 1-Decyl, 1-Undecyl, 1-Dodecyl- oder 1-Tetradecylgruppen. Bevorzugt weisen die Alkylgruppen R¹¹ 6 bis 12 C-Atome auf. Besonders bevorzugt handelt es sich um lineare Alkylgruppen. Bei der Aryleinheit handelt es sich insbesondere um eine Phenyl-
 30 lengruppe, bevorzugt um eine 1,4-Phenylengruppe. Beispiele geeigneter Alkylarylgruppen umfassen -(C₆H₄)-C₃H₇, -(C₆H₄)-C₆H₁₃ oder -(C₆H₄)-C₁₂H₂₅.

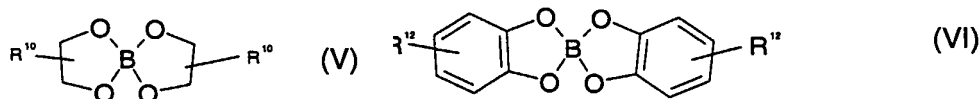
- Bei der polaren ionischen Kopfgruppe A handelt es sich insbesondere um das Anion eines ein- oder zweiwertigen Säurerestes. Es kann sich dabei um eine beliebige anorganische oder organische Säuregruppe handeln. Bevorzugt handelt es sich um eine
 35 Carboxylgruppe, oder um S-, P- oder B-haltige Säuregruppen. Beispielsweise kann es sich um eine Säuregruppe ausgewählt aus der Gruppe von -SO₃⁻, -OSO₃⁻, -COO⁻, -PO₃²⁻, -OPO₃²⁻ oder (-O)(-O)PO₂⁻ handeln.

- 40 Beispiele besonders geeigneter Anionen umfassen Alkylsulfonate mit Alkylresten, insbesondere linearen Alkylresten aus 6 bis 12 C-Atomen wie beispielsweise n-Octylsulfonat, n-Decylsulfonat oder n-Dodecylsulfonat sowie 4-Alkylbenzolsulfonate mit Al-

kylresten aus 6 bis 12 C-Atomen wie beispielsweise 4-Hexylbenzolsulfonat, 4-Octylbenzolsulfonat, 4-Decylbenzolsulfonat oder 4-Dodecylbenzolsulfonat. Hierbei kann es sich in prinzipiell bekannter Art und Weise auch um technische Produkte handeln, welche eine Verteilung verschiedener Alkylreste unterschiedlicher Länge aufweisen.

5

Bei dem Gegenion Y^{m-} für das Cyanin-Kation kann es sich auch um ein Borat-Anion der allgemeinen Formeln (V) oder (VI) handeln



10

Bei R^{10} handelt es sich um einen Rest wie oben definiert. Es können jeweils ein oder zwei gleichartige oder verschiedene Substituenten an jedem der Chelatliganden vorhanden sein. Bevorzugt ist jeweils ein Substituent vorhanden. Bei R^{12} handelt es sich jeweils um einen oder mehrere gleichartige oder verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe von H oder linearen, cyclischen oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, bevorzugt um einen Rest mit 2 bis 12 C-Atomen. Bevorzugt ist nur eine Alkylgruppe als Substituent vorhanden. Derartige Borat-Anionen sind beispielsweise aus Borsäure und dem entsprechenden Dialkohol erhältlich.

15

20 In den Resten R^{10} , R^{11} bzw. R^{12} können auch nicht benachbarte C-Atome optional durch O-Atome substituiert sein und/oder die Reste R^{10} , R^{11} bzw. R^{12} können ganz oder teilweise fluoriert sein, vorausgesetzt, der unpolare Charakter der Gruppen wird dadurch nicht wesentlich verändert.

25 Die Herstellung der erfindungsgemäßen NIR-Absorber kann mittels verschiedener Methoden erfolgen. Sie können beispielsweise mittels eines zweistufigen Verfahrens hergestellt werden, bei dem man in einem ersten Schritt die Cyaninkationen mit üblichen Anionen wie Iodid, Tetrafluoroborat, Perchlorat oder Paratoluolsulfonat synthetisiert. Herstellvorschriften sind dem Fachmann bekannt. Als Beispiel sei auf DE-A 37 21 850, EP-A 627 660 sowie die dort zitierte Literatur verwiesen. NIR-Absorber auf Basis von Cyaninen sind auch kommerziell erhältlich.

30

In einem zweiten Schritt werden dann die üblichen Anionen gegen die erfindungsgemäßen Anionen Y^{m-} mittels eines geeigneten Verfahrens ausgetauscht.

35

Dies kann beispielsweise so erfolgen, indem man das Ausgangsmaterial zusammen mit der entsprechenden Säure H_mY in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösemittel vorlegt, wobei der Absorber darin nicht löslich sein muss. Geeignet sind insbesondere leichtflüchtige organische Lösemittel mit einer gewissen Polarität. Bei-

spielsweise kann es sich um Dichlormethan handeln. Die organische Lösung bzw. Suspension wird anschließend mit Wasser extrahiert, bis das ursprüngliche Anion vollständig aus der organischen Lösung entfernt ist. Der erfindungsgemäße NIR-Absorber kann durch Entfernen des Lösemittels aus der Lösung erhalten werden.

5

Die Herstellung kann auch unter Verwendung von sauren Ionenaustauscherharzen durchgeführt werden, indem man das Ausgangssalz mit üblichem Anion in einem geeigneten polaren Lösemittel, z.B. einem Alkohol wie Methanol oder Ethanol, löst und die Lösung auf die Ionenaustauschersäule gibt. Die Absorber-Kationen werden anschließend mit einer Lösung des gewünschten Anions eluiert. Der Ionenaustausch kann auch in Anlehnung an das von WO 03/76518 offenbarte Verfahren erfolgen.

10

Die erfindungsgemäßen NIR-Absorber sind in Offsetdruckfarben gut löslich. Die Löslichkeit kann durch die Wahl des Anions und der Substituenten am Kation beeinflusst werden. Längere Alkylketten als Gruppen R^{10} , R^{11} bzw. R^{12} bzw. als Substituenten am Cyanin führen im allgemeinen auch zu besserer Löslichkeit.

15

Die erfindungsgemäßen NIR-Absorber weisen Absorptionsmaxima im Bereich von 700 nm bis 1200 nm. Bevorzugt sind solche Farbstoffe, die ihr Absorptionsmaximum nahe der Emissionswellenlänge gängiger Laser, insbesondere Halbleiterdiodenlaser aufweisen. Beispiele typischer Laserwellenlängen umfassen 750 nm, 785 nm, 810 nm, 835 nm, 855 nm, 955 nm, 980 nm, bevorzugt 810 nm und 980 nm. Das Absorptionsmaximum des NIR-Absorbers kann vom Fachmann in prinzipiell bekannter Art und Weise durch die Wahl der Substituenten am Cyaninkation beeinflusst werden.

20

Die erfindungsgemäßen NIR-Absorber weisen -wie bereits eingangs geschildert- im Wesentlichen keine Absorption im sichtbaren Spektralbereich auf. Der Extinktionskoeffizient im Bereich von 400 bis 700 nm ist im allgemeinen kleiner als 20 %, bevorzugt kleiner als 10% und besonders bevorzugt kleiner als 5% des Extinktionskoeffizienten bei der eingestrahnten Laserwellenlänge.

25

Da die erfindungsgemäßen NIR-Absorber aufgrund ihrer hohen massenspezifischen Extinktionskoeffizienten vorteilhaft nur in geringen Mengen eingesetzt werden müssen, um die gewünschten Effekte zu erzielen, wird der Farbton der Druckfarbe durch den Zusatz der NIR-Absorber nicht oder zumindest im Wesentlichen nicht verändert.

30

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Hoch- bzw. Offsetdruckfarben bietet keinerlei Besonderheiten. Sie kann nach den prinzipiell bekannten Methoden durch intensives Vermischen bzw. Dispergieren der Bestandteile in üblichen Apparaturen wie beispielsweise Dissolvern, Rührwerkskugelmöhlen oder einem Dreiwalzenstuhl erfolgen. Die NIR-Absorber können hierbei wie andere Additive im Zuge der Herstellung untergemischt und in der Druckfarbe aufgelöst werden.

35

40

Es ist auch möglich, die erfindungsgemäßen NIR-Absorber fertigen, handelsüblichen Offset- oder Hochdruckfarben unterzumischen. Es ist hierbei in aller Regel empfehlenswert, die erfindungsgemäßen Absorber in einer geringen Menge Mineralöl vorzulösen und der Offsetfarbe als Konzentrat zuzugeben.

Mittels der erfindungsgemäßen NIR-Absorber werden Druckfarben erhalten, die eine ausreichende Menge an NIR-Absorber in gelöster Form enthalten, und bei denen dennoch sich der Farbton der Druckfarbe im Vergleich zu dem einer Druckfarbe ohne einen solchen NIR-Absorber nicht oder zumindest im Wesentlichen nicht ändert.

Die Druckfarben können prinzipiell für alle Techniken des Hoch- bzw. Offsetdruckes eingesetzt werden. Sie eignen sich naturgemäß insbesondere für alle Drucktechniken, bei denen die Trocknung der Farbe mittels IR-Strahlung unterstützt wird, insbesondere Heatset-Offsetdruck. Durch den IR-Absorber wird eine sehr schnelle Trocknung der auf den Bedruckstoff aufgetragenen Druckfarbe erreicht.

Bei der zur Trocknung eingesetzten IR-Strahlung kann es sich sowohl um breitbandige Strahlung handeln, es kann sich auch um schmalbandige Strahlung handeln oder um Laserstrahlung mit einer ganz bestimmten Wellenlänge. Als Laser eignen sich insbesondere die bekannten, im NIR-Bereich emittierenden Laser, beispielsweise Halbleiterdiodenlaser oder Festkörperlaser, wie bspw. Nd/YAG-Laser.

Die erfindungsgemäßen Druckfarben eignen sich insbesondere für Druckverfahren, bei denen die Härtung der Druckfarbe durch Verwendung von Strahlungsenergiequellen unterstützt wird, deren Wellenlänge nicht resonant zu Absorptionswellenlängen von Wasser ist. Diese Technik ist insbesondere beim Druck auf Papier, Karton oder dergleichen wertvoll. Hierzu wird bevorzugt eine schmalbandige Strahlungsquelle, insbesondere ein Laser eingesetzt. Dadurch wird vorteilhaft erreicht, dass das im Bedruckstoff enthaltene Wasser –und damit auch der Bedruckstoff selbst– nicht oder zumindest nicht wesentlich erhitzt wird. Negative Effekte, die durch das Erhitzen des Bedruckstoffes hervorgerufen werden können, wie beispielsweise Wellenschlagen oder Verformung des Bedruckstoffes, werden dadurch vermieden. Durch den in der Druckschicht enthaltenen IR-Absorber wird die gedruckte Schicht gleichwohl gezielt erhitzt und härtet somit schneller. Einzelheiten zu dieser Technik sowie dazu notwendigen Apparaturen sind in EP-A 1 302 735, welche als Bestandteil dieser Offenbarung betrachtet werden soll, ausführlich beschrieben. Der Fachmann wählt unter den erfindungsgemäßen NIR-Absorbern diejenigen aus, die bei der jeweils gewünschten Wellenlänge am besten absorbieren.

Die erfindungsgemäßen NIR-Absorber können selbstverständlich nicht nur zur Herstellung von Offset- oder Hochdruckfarben verwendet werden, sondern können auch für

andere Anwendungen eingesetzt werden, beispielsweise als gut lösliche IR-Absorber in Lacken, insbesondere Klarlacken oder für IR-Filter.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

5

A. Synthese der NIR-Absorber

Die erfindungsgemäßen NIR-Absorber können in einem zweistufigen Verfahren synthetisiert werden. In der ersten Stufe erfolgt die Synthese der Cyanin-Kationen mit üblichen Anionen, wie beispielsweise Iodid. Die Synthese ist dem Fachmann prinzipiell bekannt und kann nach literaturbekannten Synthesen durchgeführt werden, z.B. nach den Vorschriften von K. Vankataraman „The Chemistry of Synthetic Dyes“, Academic Press, New York, 1952, Bd. II und H. Zollinger „Color Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments“, Weinheim, Wiley-VCH, 2003.

15

In einer zweiten Stufe wird das übliche Anion gegen ein erfindungsgemäßes Anion ausgetauscht.

1. Stufe Synthese von Cyanin-Kationen mit üblichen Anionen

20

Nachstehend ist beispielhaft die Synthese des Absorbers 2-[2-[2-[2-(1,3-Dihydro-1-ethyl-3,3-dimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl] ethenyl]-1-ethyl-3,3-dimethyl-3H-indolium Iodid (**A1**) beschrieben.

25 10 g (0.032 mol) 3-Ethyl-1,1,2-trimethylindolium Iodid und 2.7 g (0.016 mol) 3-Hydroxymethylen-cyclohex-1-en-carbaldehyd werden in einer Mischung aus 105 ml Butanol und 45 ml Toluol vorgelegt. Es wird auf 110°C aufgeheizt und das entstandene Wasser ausgekreist. Nach fünf Stunden Rühren wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Einengen der Lösung wird mit Methyl-tertbutylether versetzt. Die entstan-
30 den Kristalle werden abgesaugt und mit Methyl-tertbutylether gewaschen. Es werden 9.4 g Kristalle erhalten und bei 50°C im Vakuum getrocknet (Schmp. 235°C).

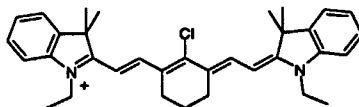
In analoger Art und Weise können unter Verwendung entsprechender Ausgangsverbindungen andere Cyanin-Kationen mit üblichen Anionen synthetisiert werden. Die
35 nicht erfindungsgemäßen NIR-Absorber A1 bis A3 sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Verbindung

Struktur

Anion

A1



I-

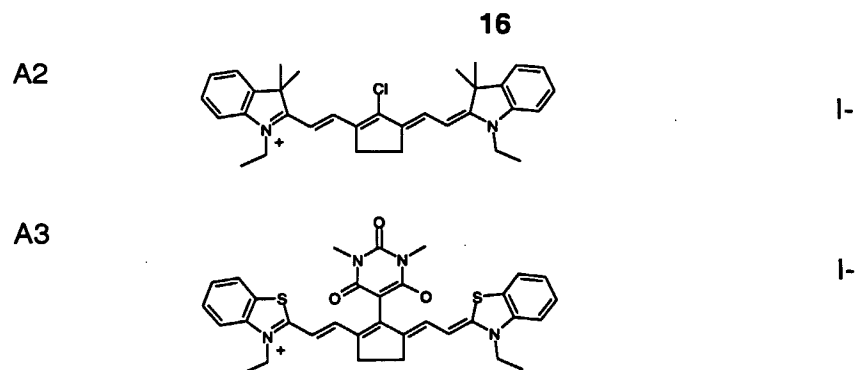
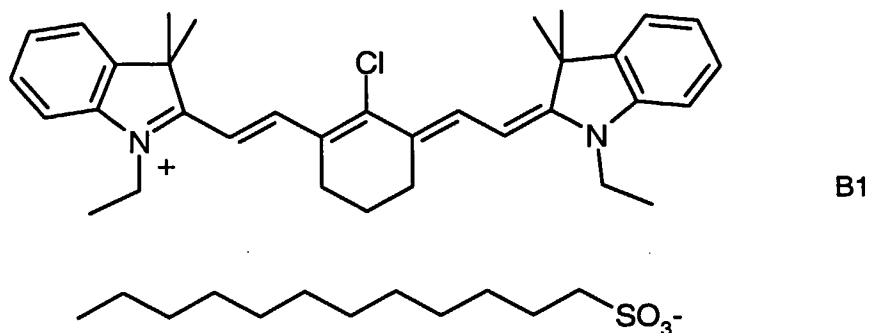


Tabelle 1: Synthetisierte nicht erfindungsgemäße NIR-Absorber

2. Stufe Allgemeine Vorschrift zur Herstellung erfindungsgemäßer NIR-Absorber durch Austausch des Anions

5

2-[2-[2-[2-(1,3-Dihydro-1-ethyl-3,3-dimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl] ethenyl]-1-ethyl-3,3-dimethyl-3H-indolium Dodecylsulfonat (**B1**)



10

Die Verbindung wurde wie folgt hergestellt: 0.003 mol (1,6 g) des NIR-Absorbers **A1** werden zusammen mit 0,009 mol (2.3 g) Na-Dodecylsulfonat in 50 ml Dichlormethan vorgelegt. Es werden 50 ml Wasser zugegeben, 30 Minuten bei Raumtemperatur ge-
 15 rührt und schließlich die Phasen getrennt. Die organische Phase wird dreimal mit 50 ml Wasser gewaschen, bis im Waschwasser mit Silbernitratlösung kein Iodid mehr nachweisbar ist. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand bei 50°C im Vakuum getrocknet.

20 In analoger Art und Weise wurden unter Verwendung anderer Cyanin-Kationen sowie entsprechenden Salzen der gewünschten Anionen die folgenden NIR-Absorber hergestellt. Die synthetisierten erfindungsgemäßen NIR-Absorber B1 bis B10 sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Zu Vergleichszwecken wurden auch jeweils Proben der korrespondierenden Iodide zurückbehalten.

25

17

Verbindung	λ_{\max} [nm]	Cyanin-Kation	Anion
B1 (oben dargestellt)	786		
B2	786		
B3	810		
B4	810		
B5	832		
B6	810		
B7	762		
B8	823		
B9	676		

18

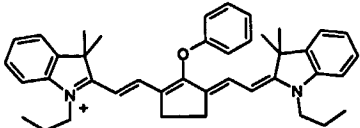
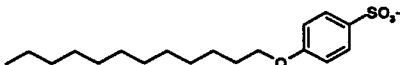
Verbindung	λ_{\max} [nm]	Cyanin-Kation	Anion
B10	768		

Tabelle 2: Synthetisierte erfindungsgemäße NIR-Absorber

B. Test der erfindungsgemäßen NIR-Absorber in Druckfarben:

5

Für die Tests wurden zwei übliche Firnisse zur Herstellung von Offsetdruckfarben eingesetzt. Firnisse sind vorgefertigte Zubereitungen aus Bindemittel und Lösemittel, aber noch ohne Farbmittel. Auf diese Art und Weise lässt sich das Verhalten der NIR-Absorber auch spektroskopisch ohne Störung durch das Farbmittel studieren.

10

Es wurde ein Firniss zur Herstellung von Heatset-Farben aus ca. 45 Gew. % eines aromatenarmen Mineralöls (Siedebereich 240 bis 270°C), ca. 45 Gew. % eines kolophoniummodifizierten Phenolharzes sowie ca. 10 Gew. % eines Alkydharz eingesetzt, sowie ein Firniss zur Herstellung von Bogenoffsetfarben aus ca. 45 Gew. % eines aromatenarmen Mineralöls (Siedebereich 260 bis 290°C), ca. 45 Gew. % eines kolophoniummodifizierten Phenolharzes sowie ca. 10 Gew. % Leinöl.

15

Den Bindemittellösungen wurden jeweils definierte Mengen der NIR-Absorber zugesetzt und mindestens 4 Stunden bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen der Proben wurde mittels Polarisationsmikroskopie geprüft, ob die resultierenden Flüssigkeiten noch ungelöste Kristalle des NIR-Absorbers enthalten.

20

Weiterhin wurde von obigen Flüssigkeiten eine dünne Schicht hergestellt und spektroskopisch untersucht. Hierzu wurden die obigen Flüssigkeiten mit Dichlormethan 1:5 verdünnt und die resultierende Lösung auf ein Objektträgerglas gerakelt, so dass nach dem Verdunsten des Dichlormethans eine ca. 2 μm dicke Schicht verblieb. Von dieser Schicht wurde dann nach 2 Stunden ein Absorptionsspektrum (400 – 1000 nm) aufgenommen.

25

Ergebnis:

30

Die nicht-erfindungsgemäßen NIR-Absorber A1, A2 und A3 waren in beiden Lösungen praktisch unlöslich (Löslichkeit jeweils $\ll 0,01$ Gew.%).

Mit den erfindungsgemäßen NIR-Absorber B1, B2, B3 und B4 wurden hingegen auch mit jeweils mindestens 2 Gew. % des entsprechenden NIR-Absorbers klare Lösungen ohne ungelöste Kristalle erhalten.

- 5 Die dünne Schicht des Druckfirnisses mit 1 Gew.-% des NIR-Absorbers ergab im Falle der nicht-erfindungsgemäßen Verbindung A1 eine Extinktion bei 786 nm von $E < 0,01$, während im Falle der erfindungsgemäßen Verbindung B1 eine Extinktion bei 786 nm von $E = 0,91$ resultierte.
- 10 Für die nicht erfindungsgemäße Verbindung A2 (1.0 Gew.-%) ergab sich eine Extinktion E von $< 0,01$ bei 810 nm, während mit der erfindungsgemäßen Probe B4 (1.0 Gew.-%) eine Extinktion E von 0,83 bei 810 nm.

Test der NIR-Absorber in gelber Offsetdruckfarbe

15

Vergleichsbeispiele:

- Zu einer handelsüblichen gelben Offsetdruckfarbe für Heatset wurden jeweils 0,5 Gew. % der nicht erfindungsgemäßen Absorber A1 bzw. A2 gegeben und die Mischungen intensiv gerührt. Die NIR-Absorber lösten sich nicht in der Offsetfarbe, sondern es resultierten Dispersionen.
- 20

Proben der erhaltenen Farben wurden auf Papier gedruckt.

- 25 Die Druckschicht auf dem Papier wies jeweils im Vergleich zu einer Vergleichsprobe ohne NIR-Absorber keinen reinen gelben, sondern einen bräunlich-grünen Farbton auf.

Die Absorption bei einer Wellenlänge des Laserlichtes von 786 nm bzw. 810 nm ist sehr gering.

- 30 Beispiele:

Es wurde wie im Vergleichsbeispiel vorgegangen, nur wurden jeweils 0,5 Gew. % der erfindungsgemäßen NIR-Absorber B2 bzw. B4 eingesetzt. Die NIR-Absorber B2 bzw. B4 lösten sich jeweils vollständig in der Offsetfarbe.

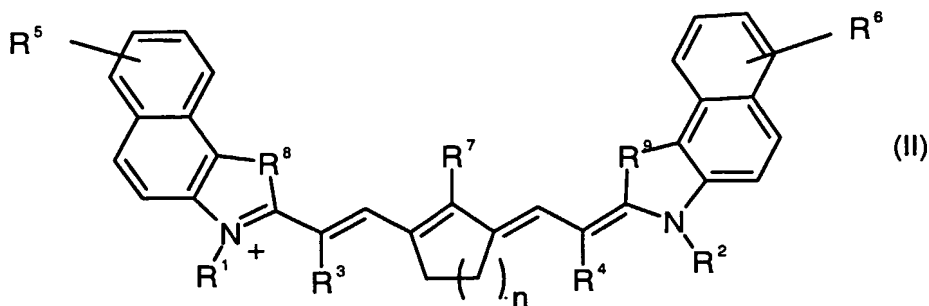
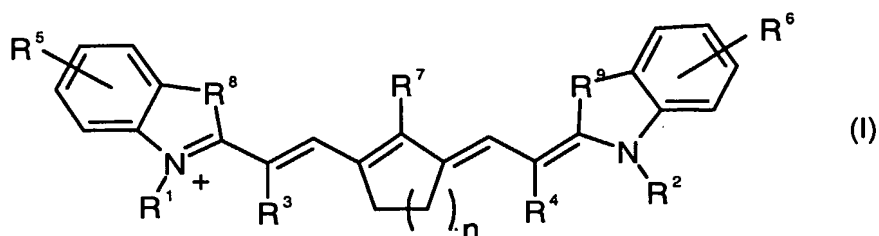
35

Die Druckschicht auf dem Papier wies in beiden Fällen einen gelben Farbton auf, der im Vergleich zu einer Probe ohne NIR-Absorber unverändert war.

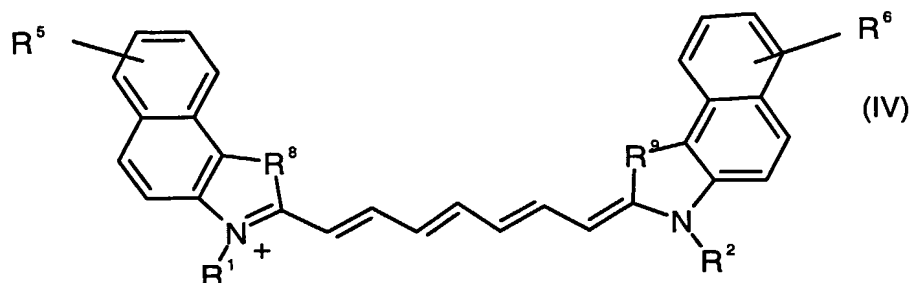
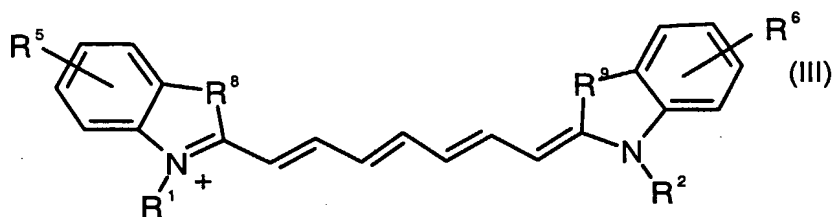
- Die Absorption bei der Wellenlänge des Laserlichtes bei 786 nm bzw. 810 nm war hoch ($> 60\%$).
- 40

Patentansprüche

1. Druckfarbe für den Hoch- und/oder Offsetdruck umfassend mindestens ein unpolares Lösemittel, ein Bindemittel, ein im sichtbaren Spektralbereich absorbierendes Farbmittel sowie einen NIR-Absorber, der im sichtbaren Spektralbereich im Wesentlichen keine Absorption aufweist, dadurch gekennzeichnet dass die Löslichkeit des NIR-Absorbers in der Druckfarbe mindestens 0,1 Gew. % bezüglich aller Bestandteile der Druckfarbe beträgt, mit der Maßgabe, dass die Löslichkeit des NIR-Absorbers größer oder gleich der Konzentration des NIR-Absorbers in der Druckfarbe ist.
2. Druckfarbe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Löslichkeit des NIR-Absorbers mindestens 0,2 Gew. % beträgt.
3. Druckfarbe gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem NIR-Absorber um mindestens einen, ausgewählt aus der Gruppe der Cyanine, Naphthalocyanine, Squaraine und Croconate handelt.
4. Druckfarbe gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem NIR-Absorber um einen ionisch aufgebauten Absorber aus einem Cyanin-Kation X^+ und einem entsprechenden Anion ${}^{1/m}Y^{m-}$ handelt, wobei das Cyanin-Kation eine allgemeine Formel ausgewählt aus der Gruppe von (I) bis (IV) aufweist



21



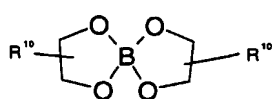
n für 1 oder 2 steht und die Reste R¹ bis R⁹ das Folgende bedeuten:

5

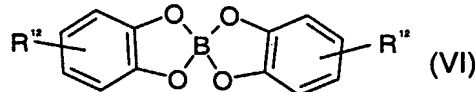
- R¹ und R² unabhängig voneinander einen linearen oder verzweigten, optional weiter substituierten Alkyl- oder Aralkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen,
- R³ und R⁴ unabhängig voneinander H oder CN,
- R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander einen oder mehrere, gleichartige oder verschiedenartige Substituenten ausgewählt aus der Gruppe von -H, -F, -Cl, -Br, -I, -NO₂, -CN, -CF₃, -R¹, -OR¹, Aryl- oder -O-Aryl,
- R⁷ -H, -Cl, -Br, -I, -Phenyl, -O-Phenyl, -S-Phenyl, -N(Phenyl)₂, -Pyridyl, ein Barbitursäure- oder ein Dimedonrest, wobei die Phenylreste auch noch weiter substituiert sein können,
- R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander >C(CH₃)₂, -O-, -S-, >NR¹ oder -CH=CH-, und wobei das Anion Y^{m-} die allgemeine Formel [AR¹⁰_k]^{m-} mit einer polaren, ionischen Kopfgruppe A sowie k unpolaren Gruppen R¹⁰ aufweist, k für eine Zahl von 1, 2 oder 3 und m für 1 oder 2 steht, und die unpolaren Gruppen R¹⁰ unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe von
 - linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit 6 bis 30 C-Atomen, sowie
 - Alkylarylgruppen der allgemeinen Formel -Aryl-R¹¹, wobei es sich bei R¹¹ um lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 3 bis 30 C-Atomen handelt, und

25

oder es sich bei dem Anion Y^{m-} um ein Borat-Anion der allgemeinen Formeln (V) oder (VI)



(V)



(VI)

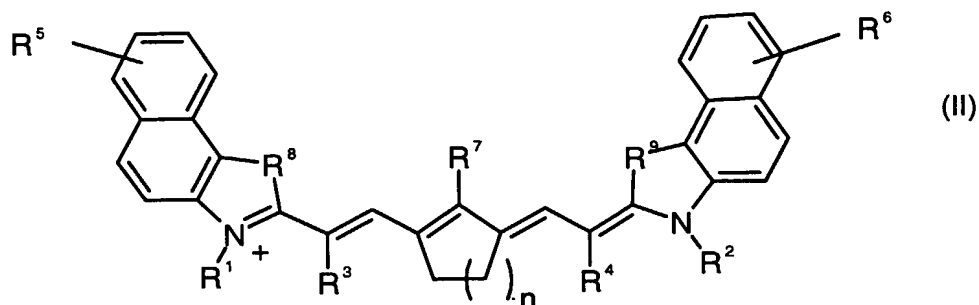
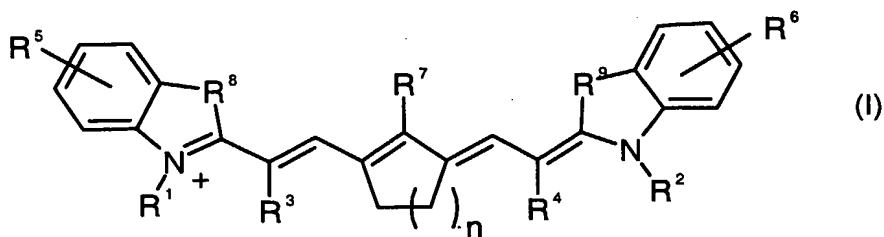
5 handelt, wobei R^{10} wie oben definiert ist und es sich bei R^{12} um mindestens einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe von H oder linearen, cyclischen oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen handelt, und

10 wobei in den Resten R^{10} , R^{11} und R^{12} auch nicht benachbarte C-Atome optional durch O-Atome substituiert sein können und/oder die Reste R^{10} , R^{11} und R^{12} ganz oder teilweise fluoriert sein können, mit der Maßgabe, dass der unpolare Charakter der Gruppen dadurch nicht wesentlich beeinflusst wird.

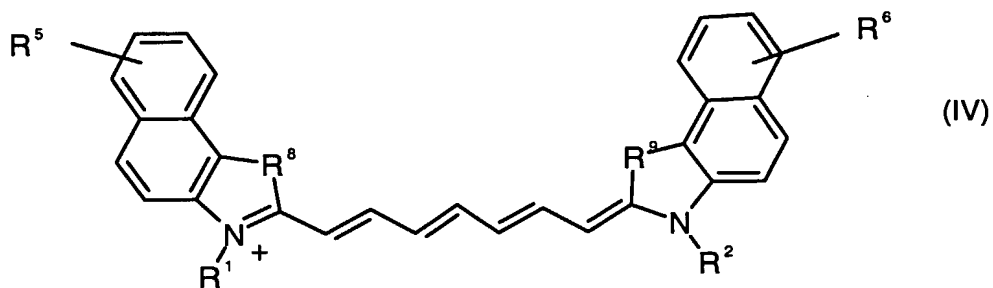
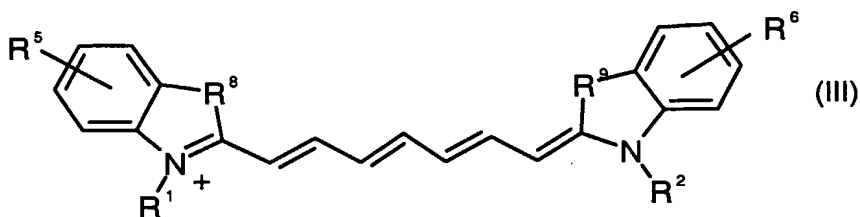
- 15 5. Druckfarbe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der polaren, ionischen Kopfgruppe A um einen ein- oder zweiwertigen Säurerest ausgewählt aus der Gruppe von $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{OPO}_3^{2-}$ oder $(-\text{O})(-\text{O})\text{PO}_2^-$ handelt.
- 20 6. Druckfarbe gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei R^{10} um eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen handelt.
7. Druckfarbe gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei R^{10} um eine lineare Alkylgruppe handelt.
- 25 8. Druckfarbe gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass R^{11} 6 bis 12 C-Atome aufweist.
9. Druckfarbe gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei R^{11} um eine lineare Alkylgruppe handelt.
- 30 10. Druckfarbe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des NIR-Absorbers in der Druckfarbe 0,05 bis 4 Gew. % bzgl. der Summe aller Bestandteile der Farbe beträgt.
- 35 11. Verwendung einer Druckfarbe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 in Druckverfahren, bei denen die Härtung der Druckfarbe durch Verwendung von IR-Strahlungsquellen unterstützt wird, deren Wellenlänge nicht resonant zu den Absorptionswellenlängen von Wasser ist.

12. NIR-Absorber bestehend aus einem Cyaninkation X^+ und einem entsprechenden Anion $1/m Y^{m-}$, wobei das Kation eine allgemeine Formel ausgewählt aus der Gruppe von (I) bis (IV) aufweist

5



10



n für 1 oder 2 steht und die Reste R^1 bis R^9 das Folgende bedeuten:

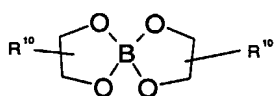
15

R^1 und R^2 unabhängig voneinander einen linearen oder verzweigten, optional weiter substituierten Alkyl- oder Aralkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

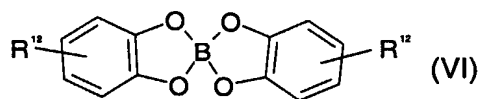
- R^3 und R^4 unabhängig voneinander H oder CN,
- R^5 und R^6 unabhängig voneinander einen oder mehrere, gleichartige oder verschiedenartige Substituenten ausgewählt aus der Gruppe von -H, -F, -Cl, -Br, -I, -NO₂, -CN, -CF₃, -R¹, -OR¹, Aryl- oder -O-Aryl,
- R^7 -H, -Cl, -Br, -I, -Phenyl, -O-Phenyl, -S-Phenyl, -N(Phenyl)₂, -Pyridyl, ein Barbitursäure- oder ein Dimedonrest, wobei die Phenylreste auch noch weiter substituiert sein können,
- R^8 und R^9 unabhängig voneinander $>C(CH_3)_2$, -O-, -S-, $>NR^1$ oder -CH=CH-,

und wobei das Anion Y^{m-} die allgemeine Formel $[AR^{10}]_k^{m-}$ mit einer polaren, ionischen Kopfgruppe A sowie k unpolaren Gruppen R^{10} aufweist, k für eine Zahl von 1, 2 oder 3 und m für 1 oder 2 steht, und die unpolaren Gruppen R^{10} unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe von

- linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit 6 bis 30 C-Atomen, sowie Alkylarylgruppen der allgemeinen Formel -Aryl- R^{11} , wobei es sich bei R^{11} um lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 3 bis 30 C-Atomen handelt, und
- oder es sich bei dem Anion Y^{m-} um ein Borat-Anion der allgemeinen Formeln (V) oder (VI)



(V)



(VI)

handelt, wobei R^{10} wie oben definiert ist und es sich bei R^{12} um mindestens einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe von H oder linearen, cyclischen oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen handelt, und

wobei in den Resten R^{10} , R^{11} und R^{12} auch nicht benachbarte C-Atome optional durch O-Atome substituiert sein können und/oder die Reste R^{10} , R^{11} und R^{12} ganz oder teilweise fluoriert sein können, mit der Maßgabe, dass der unpolare Charakter der Gruppen dadurch nicht wesentlich beeinflusst wird.

13. NIR-Absorber gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem ein- oder zweiwertigen Säurerest A um einen ausgewählt aus der Gruppe von $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{OPO}_3^{2-}$ oder $(-\text{O})(-\text{O})\text{PO}_2^-$ handelt.
- 5 14. NIR-Absorber gemäß Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei R^{10} um eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen handelt.
- 10 15. NIR-Absorber gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei R^{10} um eine lineare Alkylgruppe handelt.
16. NIR-Absorber gemäß Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass R^{11} 6 bis 12 C-Atome aufweist.
- 15 17. NIR-Absorber gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei R^{11} um eine lineare Alkylgruppe handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/002174

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D11/02 C09B23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09D C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 359 008 A (AGFA-GEVAERT) 5 November 2003 (2003-11-05)	1-3
A	examples 1-8	4-17
X	WO 03/066338 A (KODAK POLYCHROME GRAPHICS LLC) 14 August 2003 (2003-08-14) cited in the application page 15	12,13,16
A	EP 1 308 485 A (SICPA HOLDING S.A) 7 May 2003 (2003-05-07) page 3, lines 11-16 page 4, line 41 - page 5, line 41 page 7, line 6 - page 8, line 43; example 1	1-11
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 2005

Date of mailing of the international search report

08/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Komenda, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No
F01/EP2005/002174

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 177 (M-1582), 25 March 1994 (1994-03-25) & JP 05 338358 A (KONICA CORP), 21 December 1993 (1993-12-21) abstract -----	1-11
A	EP 0 468 465 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 29 January 1992 (1992-01-29) page 3, lines 40-56; examples; tables -----	12-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inventor's International Application No
PCT/EP2005/002174

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1359008	A	05-11-2003	EP 1359008 A1	05-11-2003
			JP 2003344997 A	03-12-2003
			US 2003215744 A1	20-11-2003
WO 03066338	A	14-08-2003	US 2003157433 A1	21-08-2003
			BR 0307435 A	28-12-2004
			EP 1478516 A1	24-11-2004
			WO 03066338 A1	14-08-2003
			US 2004259027 A1	23-12-2004
EP 1308485	A	07-05-2003	EP 1308485 A1	07-05-2003
			BR 0213711 A	26-10-2004
			CA 2463787 A1	08-05-2003
			CN 1578817 A	09-02-2005
			WO 03038001 A1	08-05-2003
			EP 1440129 A1	28-07-2004
			JP 2005507451 T	17-03-2005
			MX PA04003920 A	23-07-2004
			US 2004253419 A1	16-12-2004
			ZA 200403223 A	03-11-2004
JP 05338358	A	21-12-1993	JP 3215988 B2	09-10-2001
EP 0468465	A	29-01-1992	DE 69127787 D1	06-11-1997
			DE 69127787 T2	30-04-1998
			EP 0468465 A1	29-01-1992
			JP 3244288 B2	07-01-2002
			JP 4362935 A	15-12-1992
			US 5166041 A	24-11-1992

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D11/02 C09B23/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 359 008 A (AGFA-GEVAERT) 5. November 2003 (2003-11-05)	1-3
A	Beispiele 1-8	4-17
X	WO 03/066338 A (KODAK POLYCHROME GRAPHICS LLC) 14. August 2003 (2003-08-14) in der Anmeldung erwähnt Seite 15	12, 13, 16
A	EP 1 308 485 A (SICPA HOLDING S.A.) 7. Mai 2003 (2003-05-07) Seite 3, Zeilen 11-16 Seite 4, Zeile 41 - Seite 5, Zeile 41 Seite 7, Zeile 6 - Seite 8, Zeile 43; Beispiel 1	1-11
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

** Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

27. Juni 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/07/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Komenda, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 018, Nr. 177 (M-1582), 25. März 1994 (1994-03-25) & JP 05 338358 A (KONICA CORP), 21. Dezember 1993 (1993-12-21) Zusammenfassung -----	1-11
A	EP 0 468 465 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 29. Januar 1992 (1992-01-29) Seite 3, Zeilen 40-56; Beispiele; Tabellen -----	12-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002174

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1359008 A	05-11-2003	EP 1359008 A1	05-11-2003
		JP 2003344997 A	03-12-2003
		US 2003215744 A1	20-11-2003
WO 03066338 A	14-08-2003	US 2003157433 A1	21-08-2003
		BR 0307435 A	28-12-2004
		EP 1478516 A1	24-11-2004
		WO 03066338 A1	14-08-2003
		US 2004259027 A1	23-12-2004
EP 1308485 A	07-05-2003	EP 1308485 A1	07-05-2003
		BR 0213711 A	26-10-2004
		CA 2463787 A1	08-05-2003
		CN 1578817 A	09-02-2005
		WO 03038001 A1	08-05-2003
		EP 1440129 A1	28-07-2004
		JP 2005507451 T	17-03-2005
		MX PA04003920 A	23-07-2004
		US 2004253419 A1	16-12-2004
		ZA 200403223 A	03-11-2004
JP 05338358 A	21-12-1993	JP 3215988 B2	09-10-2001
EP 0468465 A	29-01-1992	DE 69127787 D1	06-11-1997
		DE 69127787 T2	30-04-1998
		EP 0468465 A1	29-01-1992
		JP 3244288 B2	07-01-2002
		JP 4362935 A	15-12-1992
		US 5166041 A	24-11-1992